

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-065481

(43)Date of publication of application : 15.04.1985

(51)Int.Cl. H01M 12/08
H01M 2/18

(21)Application number : 58-173144

(71)Applicant : MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1983

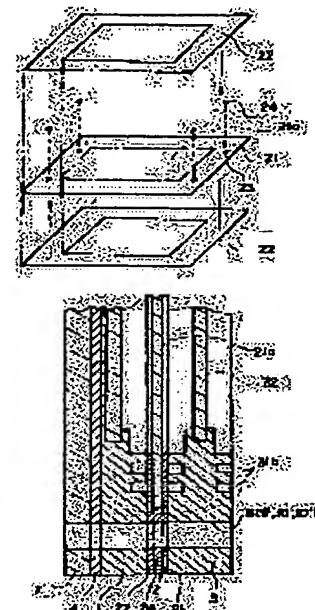
(72)Inventor : YAMAMOTO AKIRA

(54) MANUFACTURE OF SEPARATOR WITH FRAME OF LAYER-BUILT SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a separator having no leakage of an electrolyte by a method, in which holes are formed on the manifold forming part of a porous film and electrolyte non-transmissive round materials are fitted into said holes while piling up homogeneous frame members on both sides of the film for being heat-pressed.

CONSTITUTION: Holes 23 are formed on the manifold forming part of a porous film 21, while round plates 24 made of the electrolyte non-transmissive polyolefin system resin homogeneous to the film 21 are fitted into the holes 23. Next, an electrolyte non-transmissive frame members 22 homogeneous to the film 21 are put on and under the film 21 for being molded en bloc by heat pressing. Subsequently, the manifolds 9, 9' and 10, 10' as well as bolt holes are formed on the monifold forming part. A separator with a frame of a layer-built secondary battery obtained in this way is excellent in flatness of the frame part while not generating leakage of the electrolyte and a short circuit of the liquid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60065481 A

(43) Date of publication of application: 15.04.85

(51) Int. Cl

H01M 12/08
H01M 2/18

(21) Application number: 58173144

(71) Applicant: MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD

(22) Date of filing: 21.09.83

(72) Inventor: YAMAMOTO AKIRA

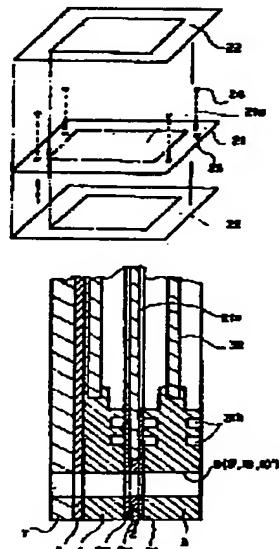
(54) MANUFACTURE OF SEPARATOR WITH FRAME
OF LAYER-BUILT SECONDARY BATTERY

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a separator having no leakage of an electrolyte by a method, in which holes are formed on the manifold forming part of a porous film and electrolyte non-transmissive round materials are fitted into said holes while piling up homogeneous frame members on both sides of the film for being heat-pressed.

CONSTITUTION: Holes 23 are formed on the manifold forming part of a porous film 21, while round plates 24 made of the electrolyte non-transmissive polyolefin system resin homogeneous to the film 21 are fitted into the holes 23. Next, an electrolyte non-transmissive frame members 22 homogeneous to the film 21 are put on and under the film 21 for being molded en bloc by heat pressing. Subsequently, the manifolds 9, 9' and 10, 10' as well as bolt holes are formed on the manifold forming part. A separator with a frame of a layer-built secondary battery obtained in this way is excellent in flatness of the frame part while not generating leakage of the electrolyte and a short circuit of the liquid.



⑰ 公開特許公報 (A) 昭60-65481

⑯ Int.CI.
H 01 M 12/08
2/18識別記号 庁内整理番号
7268-5H
Z-7268-5H

⑯ 公開 昭和60年(1985)4月15日

審査請求 有 発明の数 1 (全 5 頁)

⑤発明の名称 積層二次電池の枠付セバレーターの製造方法

⑦特願 昭58-173144
⑧出願 昭58(1983)9月21日⑨発明者 山本 晓 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会社明電舎内
⑩出願人 株式会社明電舎 東京都品川区大崎2丁目1番17号
⑪代理人 弁理士木村三朗 外1名

明細書

1. 発明の名称

積層二次電池の枠付セバレーターの製造方法

2. 特許請求の範囲

電極板にセバレータを重ね、これを積層して成る二次電池のセバレータにおいて多孔質膜のマニホールド形成部に孔を穿孔形成し、該孔にポリオレフイン系樹脂からなる電解液不浸透性丸板を嵌着し、前記マニホールド形成部を含む多孔質膜部の外縁部にポリオレフイン系樹脂からなる電解液不浸透性枠部材をその両側から重ね合わせ、ヒートプレス法により一体に成形し、次に前記マニホールド形成部にマニホールドを形成してなることを特徴とする積層二次電池の枠付セバレーターの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は金属ハロゲン電解液循環型積層二次電池の構成要素の一つである枠付セバレーターに関するものである。

金属-ハロゲン電池例えば亜鉛-ハロゲン(ハロ

ゲンは塩素または臭素)は、電解液循環型をなしでおり、電池本体、電解液タンク及びこれらを結合し電解液を循環するための循環系(ポンプを含む)の3つの要素から形成されている。

電池本体は、単セルで示すと陰陽極間に、陰極液と陽極液の接触を防ぐためにイオン透過性のセバレーターが設けられている。

一般に液循環型亜鉛-ハロゲン二次電池の実用化に当つては、前記電池本体において、電極をバイボーラ形とし、上記単セルを複数個横層した構成となつている。

第1図はこれら積層二次電池の模式図である。

第1図に示す如く、電極積層部(b)の両端部に端子電極1を置きセバレーター2を介してその次に枠付電極3を置き、再びセバレーター2を介して枠付電極3を置くようにして単セル部分(a)が複数横層される。また前記積層部(b)の両外側にはバッキング4及び電解液流入管5、5'ならびに流出管6、6'が取付られている締付板7をこの順に置いて締付板7をセバレーター2、電極1、3のボル

ト通孔2a, 3aにボルト8を挿入し、これを締付けて電池本体が一体に形成される。電極3は表裏点対称に形成され、またその中央部は導電性プラスチック材32により形成され、枠部31より没して形成されている。電解液(陽極液)は電解液流入管5より電池本体に入り、電解液流入マニホールド9より電極3の枠部31に形成されたチャヤンネル31a, マイクロチャヤンネル31bを通過して均一に各電極部32表面に供給され、電解液流出マニホールド10を通過して、電解液流出管6によつて電池本体から排出される。陰極液は流入管5より電池本体に入り、電極3の裏面を陽極液と同様の過程で流れ、流出管6より排出される。かかる亞鉛-ハロゲン電池例えは亞鉛-臭素電池においては、亞鉛が充電時には陰極上に析出し、放電時には亞鉛が溶解し電解液中に拡散する。一方臭素は充電時に陽極で発生し電解液に溶け放電時には臭素イオンになる電気化学的反応によつて起電力を得る。

上述の金属-ハロゲン電解液循環型積層二次電

池を組立てる場合、セパレーター2としてポリエチレン等をベースポリマーとした多孔質膜を、枠付電極3と同一の外形寸法に切断して、バッキングあるいはシールド材等を電極3の枠部31との間に介在すしめてそのまま積層していた。

然しこのような積層方法では電解液を循環させた場合、液が膜内に浸透し、外側に滲み出して、周辺の金属部分あるいは樹脂部分の腐食あるいは侵蝕を起し、またマニホールド9, 9, 10, 10部分で液の短絡を起す等周辺機器の損傷や効率の低下等の原因となる不具合を生じていた。

本発明の目的は、上述の如き欠点を解消した積層二次電池の枠付セパレーターの製造方法を提供するにある。

本発明の要旨は多孔質膜のマニホールド形成部に孔を穿孔形成し、該孔にポリオレフイン系樹脂からなる電解液不浸透性丸板を嵌着し、前記マニホールド形成部を含む多孔質膜部の外縁部にポリオレフイン系樹脂からなる電解液不浸透性枠部材をその両側から重ね合わせ、ヒートプレス法によ

り一体に成形し、次に前記マニホールド形成部にマニホールドを形成してなることを特徴とする積層二次電池の枠付セパレーターの製造方法にある。

本発明を添付図ならびに実施例の知見に基づいて詳細に以下述べる。

第2図は本発明による積層二次電池の枠付セパレーターの素材構成を示すための説明図である。
〔~~左側面~~右側面〕

本発明の枠付セパレーターは第2図に示す如く、ポリエチレン樹脂をマトリックスとした多孔質膜21のマニホールド形成部に孔23を形成し該孔23に同質でかつ電解液不浸透性丸板24を嵌着し、多孔質膜と同質のポリオレフイン系樹脂製でかつ電解液不浸透性の額縁状に切断した枠部材22をこの多孔質膜21の上下に重ね合せヒートプレス法により一体に成形し、後にマニホールド形成部にマニホールド9, 9, 10, 10さらにボルト通孔2aを形成したものである。

尚前記マニホールド形成部は、あらかじめ膜21の当該形成部に、マニホールド径の2倍程度の孔23を開けておき、該孔径と同一径を有しつつ枠

部材22と同じ材質例えはポリエチレン樹脂製でかつ電解液不浸透性の丸板24を嵌め込んでおき枠部材22と共に一体に成形されマニホールドの絶縁性及び不浸透性を確保する、額縁状の枠部材22は、積層して電池を構成した場合、第3図の如く電極1, 3の枠部31及びマイクロチャヤンネル31bの高さに及んで形成される。即ち従来の縮付時におけるバッキング又はシールド材の厚みと同じ厚みとする。

本発明に用いられるヒートプレス法による加熱圧縮に当つては、圧縮面が平坦であり、塑結め時のギャップが、通常厚みが多孔質膜0.6mm額縁状枠0.3mm程度のものが加熱圧縮する場合、0.5mmであるような金型を使用することが好ましい。更に成形条件としては以下に述べると次の通りである。

即ち枠部材22を形成させる樹脂の融点が約120℃であるため成形温度が118℃に満たない場合は50kg/cm²の圧力で圧縮しても膜21と枠部材22とは完全な融着はもとより接觸されず

て、プレス圧力 $50 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、加熱圧縮時間 0 (後述) ~ 1 分、冷却保圧時間 2 分が好ましい。

又本発明による枠付セパレーターの素材構成のうち枠部材 22 の厚みは 0.3 mm 以上にすると成形品の全面が圧縮されず、膜面 21 に大きなたわみを生ずる。

また厚み 0.3 mm の枠部材 22 を膜 21 の上下に計 2 枚重ね合せずに 2 倍の厚み 0.6 mm の枠部材 22 を片側にのみ重ね合せた場合は片当たりを生じ一方に反った成形品となり実用的なものが得られない。また厚さ 0.3 mm 以下の枠部材 22 を 0.6 mm 厚さの多孔質膜 21 の上下に計 2 枚重ね合せた場合は比較的良好な成形品が得られるが、枠部材 21 に狭まれた部分の膜 21 の樹脂化が不十分となり、積層して実用に供するには絶縁性及び不浸透性が十分でない。

以上は膜厚 0.6 mm の多孔質膜 21 を用いて枠付セパレーターを成形する場合の成形条件に関するものであるが、膜厚が 1 ~ 2 mm のものについて

簡単に剥離してしまう。一方成形温度を 128 ℃ を越えて高くした場合はセパレータ部 21 a の角部に波状のシワを生じ (○評価) 、更に加えて溶融した枠部材 22 の樹脂がセパレータ部 21 a 面上に流出して、セパレータ部 21 a の前記角部が樹脂化され、該部の多孔性を失なうこととなる (△評価) 。そして例えば 130 ℃ の成形温度、圧力 100 kg/cm^2 では、前述の様な好ましくない結果が、前記角部を中心として拡大現出し、さらに成形品有効セパレーター部に波状の大きなたわみを生じ実用に供し得ない状態となる (× 評価) 。

またプレス圧力を 50 kg/cm^2 以上の例えば 100 kg/cm^2 にした場合は成形温度を低くすることが好ましく、130 ℃ では実用に供し得ないものとなる。更に加熱圧縮時間を 1 分を越して長くした場合も成形温度を低くすることが好ましいが 120 ~ 125 ℃ では前述の△評価に相当するものとなる。

以上より通常実用に供し得る枠付セパレーターのヒートプレス条件は成形開始温度 118 ~ 128

もほぼ同様の成形条件及び樹脂材の組合せにより枠付セパレーターを得ることができる。そしてこの場合一般的に膜の上下に重ね合せる額縁状枠部材の厚みを多孔質膜の約 $1/2$ に設定すると良好な成形品が得られる。

以上本発明の枠付セパレーターの製造方法は多孔質膜のマニホールド形成部に孔を形成し、この孔にポリエチレン樹脂の電解液不浸透性丸材を嵌着すると共に前記形成部を含む多孔質膜の両面にポリエチレン樹脂から成る電解液不浸透性枠部材を重ね合わせてヒートプレス法により一体に形成したので、枠部の電池積層方向及びセパレーター面方向の電解液の漏出を防止することができる。次に実施例について述べる。

実施例 1.

2 第 2 図に示す如く、ポリオレフイン系樹脂 (ポリエチレン密度 $0.9568/\text{cm}^3$ MFR 0.80) 製の多孔質膜 (縦 $400 \text{ mm} \times$ 横 360 mm 厚さ 1.6 mm) の電解液のマニホールド形成部に孔 ($\phi 1.5 \text{ mm}$) 4ヶを穿孔し、この孔に該孔径と同一径、同じ厚み

でかつ多孔質膜と同質の素材より成る電解液不浸透性丸板を嵌め込み、この多孔質膜の上下に同質かつ外法が同寸法の額縁状枠部材 (内法從 $300 \text{ mm} \times$ 横 300 mm 厚さ 0.3 mm) 2 枚を重ね合せ、圧縮面が平坦で型締め時のギャップが 0.5 mm である様な金型を用い次の第 1 表に示す成形条件にてヒートプレスを行なつた。

第 1 表 成形条件

成形開始温度	$120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$
プレス圧力(ゲージ圧)	50 kg/cm^2
総圧力	約 72 ton
加熱圧縮時間	※
冷却保圧時間	2 分

※予熱した金型内に素材を投入後、直ちに型締めを行い、ゲージ圧で 50 kg/cm^2 まで圧力を上昇させた直後、保圧したまま冷却を開始する。

かかる方法によつて製造された枠付セパレーターは、多孔質膜と枠部材が完全に融着され剥離を生ぜずセパレーター部にシワ等もなく良好な製品であり、積層二次電池のセパレーターとして実用に供した場合、絶縁性及び不浸透性の点においても優れたものであつた。

実施例2

実施例1と同様な多孔質膜、丸板及び額縁状枠部材を用いて成形条件のみ第2表に示す条件に変動せしめ同じ方法にて枠付セパレーターを製造した結果、第2表に示す如き評価の枠付セパレーターを得た。

尚第2表の評価◎印は実施例1で得られた製品と同じく実用的に優れた製品

○印は実用に供しうるがセパレーター部の角部に波状のシワを生じた製品

△印は実用可能であるが前記波状のシワに加えて、該部分

に溶融した枠部材が流出しセパレーター部の樹脂化により多孔性を失なつた製品。

×印はセパレーター部に波状の大きな摺みを生じ実用に供し得ない製品である。

第2表 成形条件及び成品の評価

条件 温度	50kg/cd-0分 保圧冷却2分	100kg/cd-0分 保圧冷却2分	50kg/cd-1分 保圧冷却2分
	◎	○	△
120℃	○	△	△
125℃	△	×	×
130℃	△	×	×

叙上の如く本発明による枠付セパレーターは

- (1) 半溶融状態で圧縮成形するため枠部の平坦性がすぐれている。
- (2) 電解液不浸透性枠部材に狭まれた多孔質膜は成形時に樹脂化されるため枠部の浸透性を著しく低下させることができる。

(3) 多孔質膜マニホールド形成部に枠部材と同じ樹脂から成る電解液不浸透性丸板を配したことにより、マニホールド内部の絶縁性を確保し得る。

等により、その結果液漏れ及び液の短絡のない枠付セパレーターを得ることができるものである。

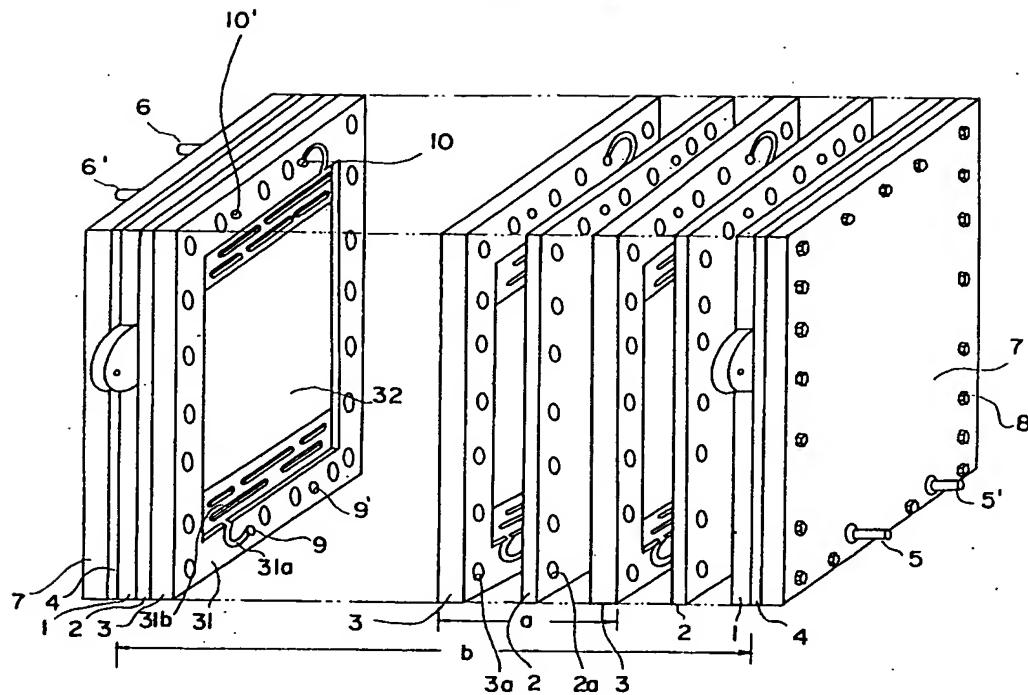
4. 図面の簡単な説明

第1図は積層二次電池の模式図であり第2図は本発明による枠付セパレーターの素材構成を示す説明図である。図はセパレーター高さの断面図である。

2…セパレーター、21…多孔質膜、22…額縁状枠部材、23…マニホールド形成部の孔、24…丸板。

代理人 弁理士 木村三朗

第 1 図



第 3 図

第 2 図

